

水热电沉积羟基磷灰石/Ti 复合涂层的研究

肖秀峰^{1,2} 刘榕芳^{*2} 郑炆曾¹

(¹ 燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

(² 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

在水热电沉积羟基磷灰石(Hydroxyapatite, 简称 HA)涂层的电解液中加入 Ti 粉, 制备了 HA/Ti 复合涂层, 探讨了 Ti 粉的加入对涂层结合强度和生物活性的影响, 并研究了涂层的热稳定性。结果表明, 500 °C 焙烧 2 h 后, HA/Ti 复合涂层的结合强度为 18.4 MPa, 明显高于纯 HA 涂层的 11.2 MPa; 模拟体液浸泡 7 d 后, 涂层表层形成一层碳磷灰石。Ti 粉的加入明显提高了涂层的结合强度, 又不降低涂层的生物活性。500 °C 焙烧不改变涂层的相组成, 焙烧温度高于 600 °C 时, HA 部分发生分解, Ti 氧化为金红石 TiO₂, 1000 °C 时, TiO₂ 促进 HA 完全发生分解, 但不影响涂层的结合强度随焙烧温度的升高而提高。

关键词: 水热电沉积 羟基磷灰石 结合强度 生物活性
分类号: O614.41*1 TQ174.1

金属基羟基磷灰石(Hydroxyapatite, 简称 HA)涂层材料既有金属基体优良的力学性能, 又有 HA 陶瓷良好的生物相容性和生物活性, 是生物医用材料的研究热点之一^[1]。制备该材料的方法有十几种, 但改善金属基与 HA 涂层之间的界面结合性能仍是该材料的研究重点和难点, 比较有成效的是在涂层中引入添加剂制备复合涂层, 缓和金属基与涂层热膨胀系数的失配, 提高金属基与涂层的界面结合强度^[2]。用与基体成分相同的粉末(如 Ti 粉)复合 HA 制备 HA/Ti 复合涂层是一种较好的办法。Ding^[3]采用离子束溅射法制备了 Ti 含量随着涂层厚度变化、纯 HA 为最外层的 HA/Ti 复合涂层, 涂层和基体的结合强度达到 60 MPa。Inagaki^[4]采用射频等离子喷涂制备 HA/Ti 复合涂层, 通过控制 HA 和 Ti 粉的比例, 制备了最外层大部分为 HA 的 HA/Ti 复合涂层, 涂层与基体的结合强度达到 50 MPa。Zheng Xuebin 等^[5]采用等离子喷涂技术制备了 HA 和 Ti 两相分布均匀的 HA/Ti 复合涂层, 复合涂层(Ti 含量 60wt%)与基体的结合强度 23.5 MPa, 约为纯 HA 涂层的 1.8 倍。以上方法或多或少提高了涂层与基体的结合强度, 但设备复杂、操作温度高, 涂层结合强度的波动范围很大, 且都是线性工艺。

水热电沉积方法是在水热法和电沉积法基础上发展起来的一条软溶液工艺。它具有晶体生长速率快、电流效率高、属非线性工艺等优点, 已广泛用于钙钛矿型(ABO₃)陶瓷薄膜的制备^[6]。我们采用水热电沉积法在钛金属基体上制备出了纯 HA 涂层^[7], 但涂层的结合强度有待于进一步提高。本文在水热电沉积 HA 涂层的溶液中添加 Ti 粉, 制备 HA/Ti 复合涂层, 对涂层的表面形貌、组成结构、热稳定性和结合强度进行研究。

1 实验部分

1.1 水热电沉积

基体预处理: 基体选用纯钛片, 线切割成 10 mm × 100 mm, 实验前在金相抛光机中用 5# 金相砂纸抛光, 4% HF 刻蚀 4 min 后, 置于丙酮中超声波清洗 20 min。

电解液配制: 0.010 5 mol·L⁻¹ Ca(NO₃)₂、0.006 3 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄ 和 0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃, HNO₃ 和 (CH₂OH)₃CNH₂ 调节溶液 pH 值为 4.6, 5 g·L⁻¹ Ti 粉(上海化学试剂公司, 实验前经球磨 48 h, 500 目过筛)。

电沉积装置如文献^[7]所示, 在不锈钢水热釜中,

收稿日期: 2004-05-18。收修改稿日期: 2004-07-13。

福建省自然科学基金重大项目资助(No.2000F003)。

* 通讯联系人。E-mail: rliu@vip.sina.com

第一作者: 肖秀峰, 男, 32 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 生物陶瓷材料的制备。

磁力搅拌使 Ti 粉均匀悬浮在电解液中,以经预处理的纯钛片为阴极,铂片为阳极,CMBP-1 恒电位仪提供直流电源,200 ℃下恒电流 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电沉积 120 min。

1.2 电解液中 Ti 粉表面荷电状况

Ti 粉表面吸附电解液中的离子或分子会改变其带电性,荷电状况会影响 Ti 粉在涂层中沉积及其含量,因此对实验中采用的 Ti 粉的表面荷电状况进行了研究。将上述电解液在水热釜中 200 ℃下磁力搅拌 2 h 后,水冷取出,用 WFX-II 原子吸收光谱仪测量出加入 Ti 粉前后电解液中 Ca^{2+} 的含量。

1.3 涂层测试

Philips Series XL30 ESEM 环境扫描电镜观察涂层表面形貌;Philips Series XL30 EDAX 能谱仪对涂层进行元素扫描定量分析;刮下 HA/Ti 复合涂层,用 EDTA 滴定法测定涂层中 Ca^{2+} 浓度,计算得到涂层中 HA 的含量,然后用差减法得到涂层中 Ti 粉的质量分数;Philips X'Perd MPD X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, 40 kV)分析刮下涂层的晶体结构,测试条件为:铜靶($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02° ;Nicolet Avatar360 傅立叶红外光谱仪测定刮下涂层中磷酸根和羟基的振动光谱,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32;Instron 1185 万能材料试验机测试基体和涂层的界面结合强度,粘结拉伸后,用光学显微镜观察涂层表面是否有粘结剂渗透,去掉有粘接剂渗透的数值,每一种涂层的结合强度为 5 个数据的平均值。涂层与基体的结合强度按下式计算 $\sigma_b = F/S$ 。式中 F 为涂层断裂时最大拉力, S 为样品面积, σ_b 为界面结合强度。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 是复合涂层不同倍率的表面形貌图,如图所示,图中存在两种形状的物质,一种呈棒状,另一种呈块状,两种物质分布较为均匀,棒状物和块状物相互穿插。在棒状物中用 EDAX 能谱仪打点测出它由 Ca、P 和 O 元素组成, $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.66$,与化学计量比 HA 的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$ 很接近,说明棒状物为 HA 晶体^[7];在块状物中打点测出它由 Ti 元素组成,说明块状物为 Ti 粉。在能谱打点测钛粉过程中经常出现 Ca 和 P 元素的小峰,说明 HA 晶体可以在钛粉表面沉积,如图 1(c)所示,在一粒钛粉表面,字母 E



图 1 HA/Ti 复合涂层的表面形貌图

Fig.1 Surface morphologies of HA/Ti composite coatings at different magnification: a. $\times 200$, b. $\times 2000$, c. $\times 5000$

所在的位置没有 HA 沉积,字母 H 所在位置有 HA 沉积,有的 HA 晶体呈小粒状粘附在钛粉表面。能谱选区测试涂层 $n(\text{Ca})/n(\text{Ti})=0.76$,经换算得出涂层中 Ti 粉的质量分数为 38.52%,而采用 EDTA 滴定法测出涂层中 Ti 粉的质量分数为 33.47%。

HA 的电沉积属阴极还原沉积机理,沉积过程较为复杂,一般认为溶剂水首先在电极表面还原析氢形成 OH^- ,随后 Ca^{2+} , PO_4^{3-} 通过扩散进入电极双电层与 OH^- 结合形成 HA 晶体^[8]。而 Ti 粉通过搅拌悬浮在电解液中,电解液中 Ti 粉表面荷电状况测试表

明, 加入 Ti 粉后电解液中 Ca^{2+} 的浓度由 $0.0105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降为 $0.0097 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这表明 Ti 粉吸附了 Ca^{2+} 而荷正电, 使电解液中 Ca^{2+} 浓度降低。因此, 在搅拌和电场作用下 Ti 粉能运动到阴极并进入阴极双电层, 最终吸附在阴极上, 然后电沉积形成的 HA 晶体将 Ti 粉包埋入涂层中形成 HA/Ti 复合涂层。Ti 粉表面吸附的 Ca^{2+} 在阴极上和 OH^- 、 PO_4^{3-} 结合可以生成 HA 晶体, 此外, 钛粉是导电的微粒, 当它和阴极接触后, 其表面可以发生析氢反应生成 OH^- , 因此, 在钛粉表面可以观察到 HA 晶体的形成。

2.2 热稳定性

为了提高结合强度, 涂层通常要进行高温焙烧处理, 因此, 有必要了解涂层的热稳定性, 为便于比较, 对纯 HA 涂层的热稳定性也进行了研究。将电沉积的纯 HA 涂层和 HA/Ti 复合涂层刮下, 并在空气气氛不同温度下焙烧 2 h 后的 XRD 图如图 2 和图 3 所示, 对于纯 HA 涂层, 随着焙烧温度的升高, HA 的三强峰 $2\theta=31.74^\circ$ 、 32.18° 和 32.87° (JCPDS 73-0293) 峰形变尖锐, 结晶度提高; 700°C 焙烧后, 在 $2\theta=27.78^\circ$ 、 31.02° 处出现 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-TCP}$) 的衍射峰 (JCPDS 70-2065), 说明有部分 HA 发生了解; 随温度升高, $\beta\text{-TCP}$ 含量有增加趋势, 但即使在 1200°C 下焙烧, HA 也没有完全分解, $\beta\text{-TCP}$ 也没有转变成 $\alpha\text{-TCP}$ 。对于 HA/Ti 复合涂层, 500°C 焙烧后, 只检测到 HA 和 Ti ($2\theta=35.09^\circ$ 、 38.42° 和 40.17° , JCPDS 44-1294) 两相; 600°C 焙烧后, Ti 的衍射峰消

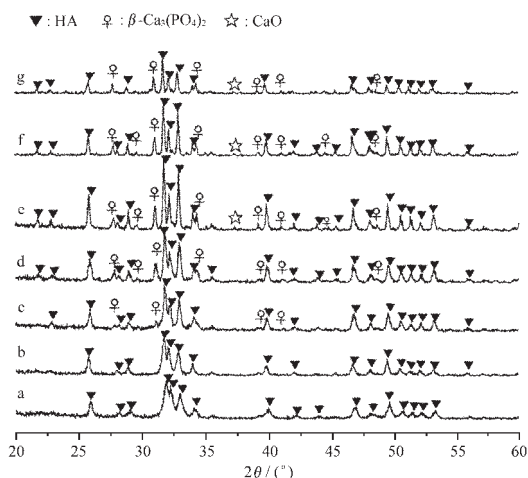


图 2 不同温度下焙烧后 HA 涂层的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of HA coatings after calcination for 2 h at different temperature

a. 500°C , b. 600°C , c. 700°C , d. 800°C , e. 900°C , f. 1000°C , g. 1200°C

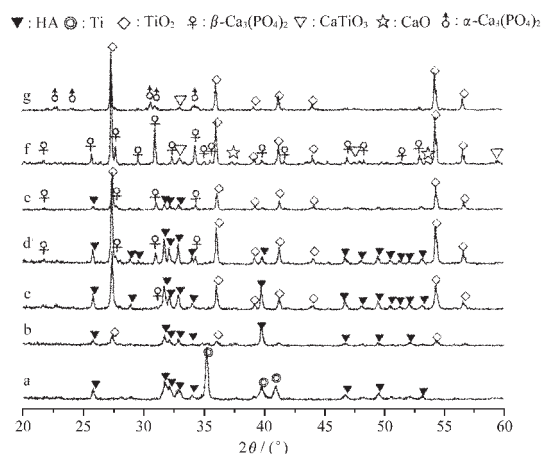
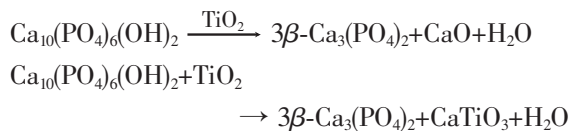


图 3 不同温度下焙烧后 HA/Ti 涂层的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of HA/Ti composite coatings after calcination for 2 h at different temperature

a. 500°C , b. 600°C , c. 700°C , d. 800°C , e. 900°C , f. 1000°C , g. 1200°C

失, 在 $2\theta=27.44^\circ$ 、 36.09° 和 54.34° 处出现金红石 TiO_2 (JCPDS 78-1508) 的衍射峰, 说明在空气气氛下, 钛粉受热氧化生成金红石 TiO_2 ; 700°C 焙烧后, 金红石 TiO_2 衍射峰增强, $\beta\text{-TCP}$ 衍射峰开始出现, HA 有部分开始分解; 温度升高, HA 分解加剧; 1000°C 焙烧后, HA 衍射峰消失, 在 $2\theta=37.40^\circ$ 、 53.93° 处出现 CaO 衍射峰 (JCPDS 78-0649), 在 $2\theta=33.12^\circ$ 、 47.49° 和 59.39° 处出现 CaTiO_3 衍射峰 (JCPDS 88-0790), 说明 HA 完全分解并且和金红石 TiO_2 发生化学反应生成 CaTiO_3 ; 1200°C 焙烧后, $\beta\text{-TCP}$ 转变成高温稳定相 $\alpha\text{-TCP}$ (JCPDS 70-0364)。与纯 HA 涂层对比, 推测金红石 TiO_2 促进了 HA 的分解, 并促使 $\beta\text{-TCP}$ 转变成 $\alpha\text{-TCP}$, 其反应的方程式可能如下:



纯 HA 涂层和 HA/Ti 复合涂层在不同温度下焙烧 2 h 后的 FTIR 图如图 4 和图 5 所示, 471 cm^{-1} 、 569 cm^{-1} 、 602 cm^{-1} 、 963 cm^{-1} 、 1038 cm^{-1} 、 1094 cm^{-1} 为 PO_4^{3-} 振动吸收峰, 3570 cm^{-1} 、 633 cm^{-1} 为 OH^- 伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 1635 cm^{-1} 、 3450 cm^{-1} 为水的吸收峰, 1384 cm^{-1} 为吸附的 NO_3^- 的吸收峰。对于纯 HA 涂层, OH^- 的吸收峰逐渐减弱, 但即使 1200°C 焙烧后, 仍有 OH^- 的吸收峰, 进一步说明 HA 没有完全分解。对于 HA/Ti 复合涂层, 600°C 焙烧后, 在 $450\sim$

860 cm^{-1} 区出现 TiO_2 典型的宽吸收峰,说明 Ti 粉发生了氧化;1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, OH^- 的吸收峰消失,HA 完全分解。

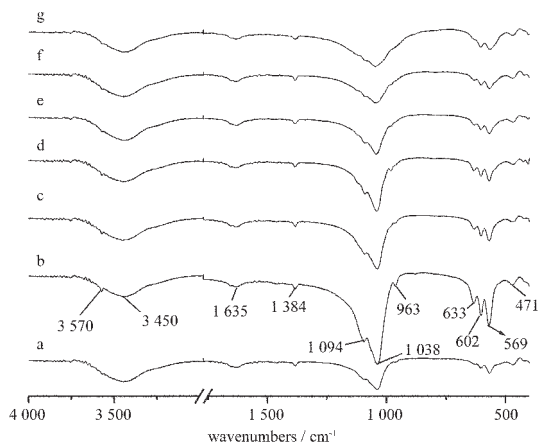


图 4 不同温度下焙烧后 HA 涂层的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of HA coatings after calcination for 2 h at different temperature

a. 500 $^{\circ}\text{C}$, b. 600 $^{\circ}\text{C}$, c. 700 $^{\circ}\text{C}$, d. 800 $^{\circ}\text{C}$, e. 900 $^{\circ}\text{C}$, f. 1 000 $^{\circ}\text{C}$, g. 1 200 $^{\circ}\text{C}$

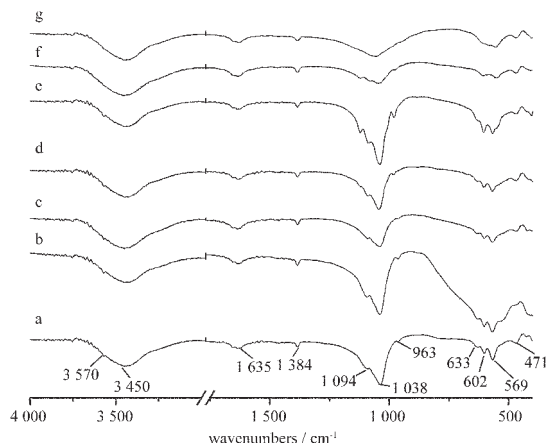


图 5 不同温度下焙烧后 HA/Ti 涂层的 FTIR 图

Fig.5 FTIR spectra of HA/Ti composite coatings after calcination for 2 h at different temperature

a. 500 $^{\circ}\text{C}$, b. 600 $^{\circ}\text{C}$, c. 700 $^{\circ}\text{C}$, d. 800 $^{\circ}\text{C}$, e. 900 $^{\circ}\text{C}$, f. 1 000 $^{\circ}\text{C}$, g. 1 200 $^{\circ}\text{C}$

2.3 结合强度

水电沉积 HA/Ti 复合涂层目的是为了提提高涂层的结合强度,实验比较了复合涂层和纯 HA 涂层在不同温度下焙烧 2 h 后涂层的结合强度,如表 1 所示。复合涂层的结合强度明显高于纯 HA 涂层的结合强度,且随温度的升高,涂层的结合强度逐渐增大,说明 Ti 粉的复合确实有助于涂层结合强度的提

表 1 不同温度焙烧后涂层的结合强度

Table 1 Bonding Strength of the Coating after Calcination at Different Temperatures for 2 h

$T / ^{\circ}\text{C}$	σ_b / MPa	
	HA coating	composite coating
before calcination	10.4	16.3
500	11.2	18.4
600	12.1	20.2
700	13.0	21.1
800	13.6	22.2
900	14.1	23.5
1 000	14.5	25.6

高。500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,复合涂层组分只有 HA 和 Ti 两相;600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,Ti 粉氧化变成了金红石 TiO_2 ,虽然发生了相变,但复合涂层的结合强度仍高于纯 HA 涂层和经 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后的复合涂层;温度进一步升高,HA 发生了分解,有 β -TCP、CaO 和 CaTiO_3 生成,但涂层的结合强度仍呈增大趋势。

焙烧能使涂层致密化,有助于提高涂层的结合强度,但由于涂层和基体热膨胀系数不匹配而造成的瞬时热应力和残余热应力对结合强度的影响很大,因此,在缓和涂层和基体热膨胀系数失配的前提下进行焙烧可以提高涂层的结合强度。HA 的热膨胀系数为 $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,Ti 的热膨胀系数为 $8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, TiO_2 的热膨胀系数为 $8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,因此,在 HA 涂层中复合 Ti 粉有利于减小涂层的热膨胀系数,缓和涂层与基体的热膨胀系数失配,从而提高涂层的结合强度。 TiO_2 的热膨胀系数与 Ti 的很接近,因此,Ti 粉氧化变成金红石 TiO_2 对涂层热膨胀系数的影响不大,600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后涂层的结合强度比 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的高。1 000 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,涂层内部有 CaTiO_3 生成,可以预计基体钛和 HA 涂层经高温焙烧后也有 CaTiO_3 生成,即基体和涂层间发生了化学键合,有利于涂层结合强度的提高。

2.4 生物活性

作为生物医用材料,涂层结合强度的提高应以保证材料的生物相容性和生物活性为前提^[9],Ti 粉在 HA 涂层中的掺入对涂层生物活性的影响应当加以考察。涂层在模拟体液 (SBF) 中形成碳磷灰石 (carbonate-apatite) 层,是涂层具有生物活性的一个重要标志^[10]。图 6 是 HA/Ti 复合涂层经 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2 h 后在模拟体液中浸泡 7 d 的表面

形貌图。如图所示,涂层完全被一层球状物质所覆盖,表面有许多裂痕。用 XRD 和 FTIR 对涂层表层进行分析,XRD 显示表层为磷灰石结构, $2\theta=30^\circ\sim 34^\circ$ 区峰形较宽,结晶程度较低,说明表层为低结晶度的磷灰石层;FTIR 显示在 $1\,400\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 CO_3^{2-} 基团 C-O 振动吸收峰,表明生成的磷灰石层为碳磷灰石。表层能谱打点分析测出 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 分别为 1.98 和 2.02,高于 1.67,正说明 CO_3^{2-} 取代了磷灰石中的 PO_4^{3-} ,生成碳磷灰石,导致 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 增大。因此,在 HA 涂层中复合 Ti 粉,虽然降低了 HA 在涂层中所占的份额,但却没有影响复合涂层的生物活性。此外,HA 高温焙烧分解成 β -TCP,Ti 氧化成 TiO_2 对涂层的生物活性也没有影响。



图 6 HA/Ti 复合涂层在模拟体液中浸泡 7 d 的表面形貌图

Fig.6 Surface morphologies of HA/Ti composite coating after immersion in SBF for 7 days

a. 500 °C, b. 1000 °C

碳磷灰石能在复合涂层表面成核和生长,可能与涂层中部分 HA、 β -TCP 和 CaO 发生溶解,导致涂

层表面局部过饱和度升高,从而引起碳磷灰石的成核和生长。而 TiO_2 在模拟体液中,表面会形成 Ti-OH 基团,为碳磷灰石的成核提供有利的位置^[11]。

3 结 论

通过水热电沉积法成功制备出 HA/Ti 复合涂层,Ti 粉的引入明显提高了涂层的结合强度,且不影响涂层的生物活性。500 °C 焙烧后涂层中 HA 和 Ti 两相没有发生变化,当焙烧温度高于 600 °C 时,HA 部分发生分解,Ti 氧化为金红石 TiO_2 ,1 000 °C 时, TiO_2 促进 HA 完全发生分解,但不影响涂层的结合强度随烧结温度的升高而提高。

参 考 文 献

- [1] YU Yao-Ting(余耀庭), ZHANG Xing-Dong(张兴栋) *Biomaterials* (生物医用材料), Tianjin: Tianjin University Press, 2000, p116.
- [2] LIU Rong-Fang(刘榕芳), XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIN Lan-Yun(林岚云) et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chin. J. Inorg. Chem.), 2004, 20(2), 225.
- [3] Ding S. J., Ju C. P., Chern Lin J. H. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1999, 47, 551.
- [4] Inagaki M., Yokogawa Y., Kameyama T. *Thin Solid Films*, 2001, 386, 222.
- [5] Zheng X. B., Huang M. H., Ding C. X. *Biomaterials*, 2000, 21, 841.
- [6] Kajiyoishi K., Yoshimura M., Hamaji Y. et al. *J. Mater. Res.*, 1996, 11, 169.
- [7] LIU Rong-Fang(刘榕芳), XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIN Lan-Yun(林岚云) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chin. Univ.), 2004, 25(2), 304.
- [8] Zhang J. M., Lin C. J., Feng Z. D. et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 452, 235.
- [9] Chang E., Chang W. J., Wang B. C. et al. *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 1997, 8, 201.
- [10] Kokubo T., Miyaki F., Kim H. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 1127.
- [11] Li P., Kangasniemi I., De Groot K. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(5), 1307.

Study on Hydrothermal Electrodeposition of Hydroxyapatite/Ti Composite Coatings

XIAO Xiu-Feng^{1,2} LIU Rong-Fang^{*2} ZHENG Yang-Zeng¹

⁽¹⁾*College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004*

⁽²⁾*College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*

Hydroxyapatite (HA)/Ti composite coatings were successfully prepared on titanium electrode using a hydrothermal electrodeposition method via adding Ti powder in the electrolyte in an autoclave. The bonding strength, bioactivity and thermal stability of the coatings were investigated. The bonding strength of HA/Ti composite coating was up to 18.4 MPa after calcination at 500 °C, obviously higher than that of pure HA coating. HA/Ti composite coating surface was covered by carbonate-apatite coating after immersion in simulate body fluid for 7 days, indicating that the Ti addition in HA coating improved greatly the bonding strength while not decreasing the bioactivity of the coating. Calcination at 500 °C had no effect on the phase composition of the coating. When calcination temperature was above 600 °C, HA was partially decomposed and Ti powder was oxidized to rutile TiO₂. TiO₂ promoted the HA total decomposition when the calcination temperature was above 1 000 °C. However, the bonding strength of the composite coating with temperature was not affected by this high temperature calcination.

Keywords: hydrothermal electrodeposition hydroxyapatite bonding strength bioactiity